

2015ko URTARRILA

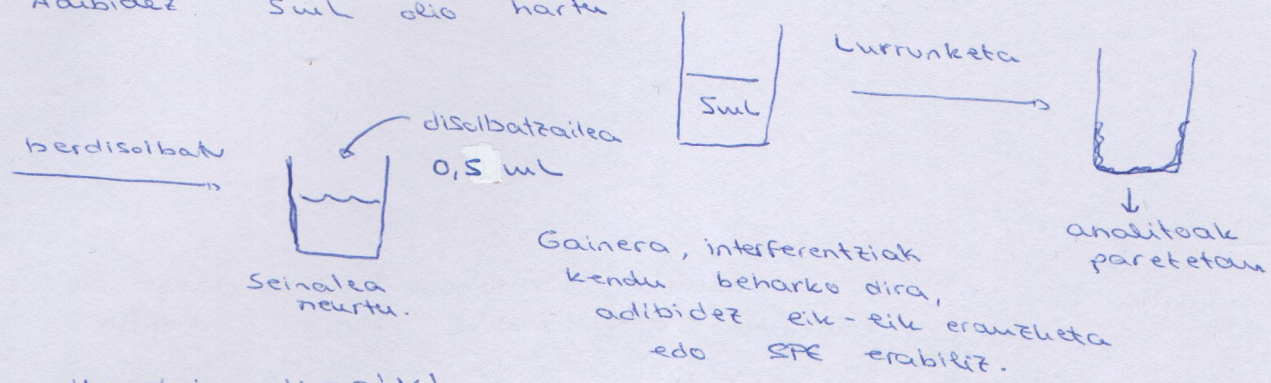
1. ARIKETA

pestizidak (analitoa) ; olio (lagina)

2 zutun  $\begin{cases} 0,1 \text{ ppb} - 200 \text{ ppm} \\ 0,5 \text{ ppb} - 500 \text{ ppm} \end{cases}$       pestizida maila max  $0,15 \text{ ppb}$

Lortu beharke gure lagina. Horretarako, kontzentratu beharke dugun. beste batiari

Adibidez Sml olio hartu



Honela:  $cV = c'V'$

$0,15 \text{ ppb} \cdot 5 \text{ ml} = c \cdot 0,5 \text{ ml} \rightarrow 1,5 \text{ ppb} \rightarrow c \rightarrow$  egokiagisa kuantifikatorako

2. ARIKETA

Melanina:  $\log P = -1,37 \pm 0,19$   
 kumun presioa =  $1,82 \cdot 10^{-12}$  Torr

a) Esne-hauts lagin batean melaninaren kontzentrazioa determinatu behar dugun. Lehenik eta behin, hauts kopuru jakin bat pisatu eta disolbatu beharke da (homogeneizatu ondoren)  $\log P < 1$  beraz melanina analito oso polarra da. Hau honela izanik, disolbatzaile polar batean disolbatu dezakegu, adibidez uretan. Ondoren, iragazpena egin beharke da interferentzia solidoak kenteko, edo bestela zentrifugazioa, eta gainjalkinarekin geratuko gara.

Interferentzien eliminaziorako likido-likido erazketa erabili dezakegu. Prozedura honetan erabiliko dugun fase organikoa urarekin nahastezina izan behar da, eta analitoaren antzeko polaritatea izan behar du. Orduan, dekantazio inbortuan agitazioa eraginez analitoa fase organikora pasako da eta hori da berresturatu beharke duguna. Prozedura behin eta berrin errepikatu daiteke, etekina hobetzeko. Ezin dugu erabili, analitoa oso polarra da. SPME erabiliko genuke.



b) DAD detektatzaileen abantaila da unibertsala dela, hau da, edozein analitorekin erabili daiteke, eta xurgapenaren oinarritzen da,  $\lambda$  gutxitzen lan eginez.

Detektatzaile elektrokimikoak errelox erreakzioetan oinarritzen dira, eta sentikortasuna hobea da, hau da, seinale altuagoak lortzen dira. Hala ere, hau erabiltzeko beharrezkoa da analitoaren talde funtzionalak oxidatzaileak edo erreduzitzaileak izatea.

### 3. ARIKETA

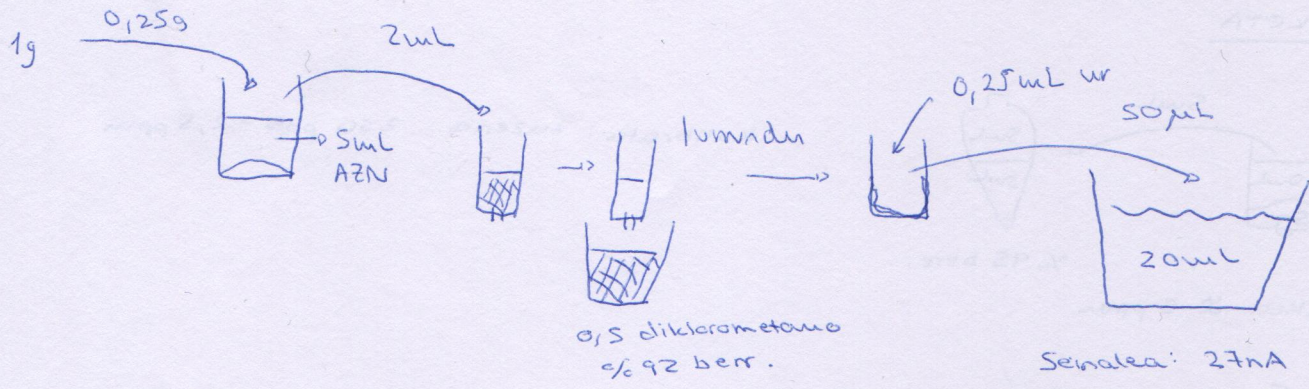
a) Disoziazio ite azidorik ez daukan farmakoa neutro izango da. Beraz, ikido-ikido erauzketa egin daiteke, prozedura honetan analitoak neutro egon behar duelako.

b) SPE erauzketa. Farmako urido ahula, oso polarra.  
- Aktibazioa eta egokitzea, disolbatzaile organiko batekin.  
- Karga eta erretentzioa: lagina pixkanaka gelatza analitoak hartutxoan geratuko. Kasu honetan adsorbantzaile polarra edo ioi-trukea erabili dezakegu.  
- Garbitzea: interferentziarik selektiboa den disolbatzaile baten bidez.  
- Berreskurapena: analitoa hartutxoetik askatzea inder eluotropiko handiko disolbatzaile selektiboaz.

c) Kromatograma bat aztertuz lagin batean dagoen analito baten kontzentrazioa jakin dezakegu. Kromatograma gailur kromatografiko gutxi multzoa da, hau da, seinale analitiko multzoa. Informazio kualitatiboa eta kuantitatiboa lortzen da. Gure analitoa zein den jakitzeko (dagokion gailurra) oinarritik patroi disoluzioekin lan egin behar da.



4. ARIKETA : Kanpo kalibratzioa



$y = -36,93 + 24,71 x$

$r = 0,94$

$r < 0,98$

Grafikoa marraztu behar da.

2 zuzen esango dira

$y = 0,67 + 13,3 x \quad r = 0,99$

→ Gure lagina hemen esango da (27nA)

$y = -402,1 + 53,68 x \quad r = 0,99$

$27 = 0,67 + 13,3 x \quad \rightarrow x = 1,98 \text{ ppb}$

$cV = c'V'$

$1,98 \text{ ppb} \cdot 20 \text{ mL} = c \cdot 0,050 \text{ mL} \quad \rightarrow c = 791,88 \text{ ppb}$

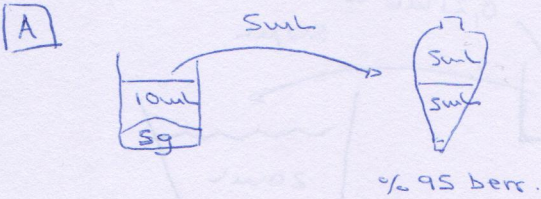
$791,88 \text{ ppb} \cdot 0,25 \text{ mL} = c \cdot 0,5 \text{ mL} \quad \rightarrow c = 395,94 \text{ ppb} \cdot \frac{100}{92} = 430,37 \text{ ppb}$

$430,37 \text{ ppb} \cdot 0,5 \text{ mL} = c \cdot 2 \text{ mL} \quad \rightarrow c = 107,59 \text{ ppb}$

$5 \text{ mL} \cdot \frac{107,59 \mu\text{g}}{4} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0,538 \mu\text{g} = \boxed{2,15 \text{ ppm}}$



1. ARIKETA



Kalibratu zuzena: 250 ppb - 2,5 ppm

Farmakoa  $\approx$  5 ppm

$$\frac{5 \mu g}{g} \times \frac{5 g}{10 mL} = 2,5 \text{ ppm}$$

CV = c'V'  $\quad 2,5 \text{ ppm} \cdot 5 \text{ mL} = c \cdot 5 \text{ mL} \rightarrow 2,5 \text{ ppm} \cdot \frac{95}{100} =$

Adibidez  $\frac{1}{2}$  diluzioa.

$$2,375 \text{ ppm} \times \frac{1}{2} = 1,187 \text{ ppm}$$

Honetarako, 1 ml hortu eta disolbatzailearekin arasean joni zulu-tan.

2,375 ppm.

Kalibratu zuzenaren barruan dago, baina  $c >$  aldua da, hobeto pixka bat txikiagoa izatea.

**B** Isotopierako:

Lurrunkorra.

$\log P = 2,7 \rightarrow$  arinki polarra  $\log P = 1 - 3$

Gernua egin biologikoa da, beraz, aurretratatamendua espezifikoa egin behar dugu:

1. Hidrolisi azidoa edo basikoa. Gernuko metabolitoen ekturak apurtzeko.
2. Neutralizazioa
3. Partikulu eliminazioa: zentrifugazioa edo iragazketa
4. Behar izatekotan diluzioa (kasu honetan ez daukagu kasu jakiteko datuak)

Interferentzien eliminaziorako eukido-eukido erantzeta egin dezakegu. Gernua fase urtsua izango da, eta fase organikorekin ~~nahastezina~~, gainera, disolbatzaile organikoak analitoaren antzeko polaritatea izan behar du, ~~beste hantetan polarra~~. likido-likido erantzeta egiteko analitoak egoera neutroan egin behar du, ~~baita~~ eta honetarako pH finkatu behar da.  $\rightarrow$  disolbatzaile organikoan disolbatzeko. Egin daitezke arinki polarra desoso, baina gatzak gehitu daitezke analitoa neutro egiteko, talde apolarrak ere izango dituzte. disolbagarritasuna ur fasean (Gernuan) jaisteko ere izango dituzte. Erantzeta ez jarraitu egin dezakegu egin bolumena txikia bada.



2. ARIKETA

a) Adrenalina bezalako konposatu endogeno bat determinatzeko kuantifikazio metodo egokia barne estandarren kalibratze metodoa da, ezin delako matrize zuria lortu. Laginetik alikmotak hartzen dira eta  $C \rightarrow$  ezberdineko disoluzioak prestatzen dira, gero, beste konposatu bat gelatzen da (barne estandarra). Matrize efektua saihesteko erabiltzen da,

b)  $\log K_{ow} < 2$  Erauzi daiteke elikido-elikido erauzketan?  $\log K_{ow}$  Bai, erabili daiteke, arinki polarra delako  $\log P = 1 - 3$  tartean egonik, baina elikido-elikido erauzketa konposatu apolarrekin da egokiagoa. Kasu honetan hobeto SPME edo SPE.

c) PAD detektatzailearen abantaila nagusia unibertsala dela da, hau da, edozein konposaturen analisia egiteko erabili daiteke. Detektatzaile elektrokimikoa, ordea, sentikorragoa da, baina baditu bere desabantailak: errepikagarritasun baxua (seinaleen arteko antzekotasuna), erabiltzen mugatua (talde funtzional erreduktore edo oxidatzaileekin), egokitze tratamenduak behar dira, egenkerke denbora altuak, eta beraz ezin da gradiente eratu erabili.

FG

d) Likido kromatografian analitoa eta ~~M~~ erretentzio mekanismoak. Banaketa kromatografia edo esklusio molekularreko kromatografia izan daiteke.

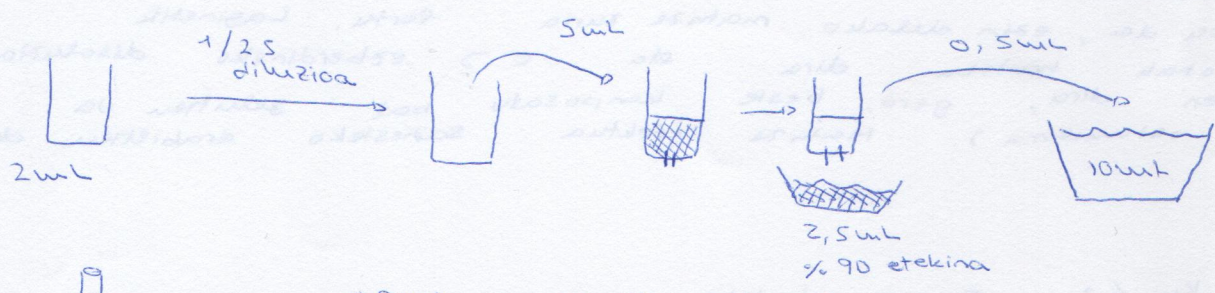
Banaketa kromatografian:

- fase normala: FG polarra, elkarrekintza polarak analitoekin.
  - Alderantzizko fasea: FG apolarra, CHB gehienetan. Elkarrekintza apolarak analitoekin
  - 10i tube kromatografia: FG positiboki edo negatiboki kargatuta.
- Esklusio molekularreko kromatografian FG porok dautza eta bereizketa fisikoa da, tamainaren arabera.



### 3. ARIKETA : barne kalibratzea

a) Farmako basikoa :  $pK_a = 9,37$  plasman SPE



500 ppb  
patro disoluzioa

|               |             |       |
|---------------|-------------|-------|
| + 0 mL        | + 0 ppb     | 2,71  |
| + 100 $\mu$ L | + 4,76 ppb  | 5,34  |
| + 200 $\mu$ L | + 9,52 ppb  | 7,17  |
| + 300 $\mu$ L | + 14,28 ppb | 9,91  |
| + 400 $\mu$ L | + 19,05 ppb | 13,26 |

Gehitutako C :  $cV = c'V'$

$500 \text{ ppb} \cdot 0,1 \text{ mL} = c \cdot 10,5 \text{ mL} \rightarrow c = 4,76 \text{ ppb}$   
 $500 \text{ ppb} \cdot 0,2 \text{ mL} = c \cdot 10,5 \text{ mL} \rightarrow c = 9,52 \text{ ppb}$   
 $500 \text{ ppb} \cdot 0,3 \text{ mL} = c \cdot 10,5 \text{ mL} \rightarrow c = 14,28 \text{ ppb}$   
 $500 \text{ ppb} \cdot 0,4 \text{ mL} = c \cdot 10,5 \text{ mL} \rightarrow c = 19,05 \text{ ppb}$

$y = 2,54 + 0,54x \quad r = 0,99$

$y = 0 \rightarrow 0 = 2,54 + 0,54x \rightarrow x = 4,7 \text{ ppb}$

$cV = c'V'$

$4,7 \text{ ppb} \cdot 10 \text{ mL} = c \cdot 0,5 \text{ mL} \rightarrow c = 94,07 \text{ ppb} \cdot \frac{100}{90} = 104,53 \text{ ppb}$

$104,53 \text{ ppb} \cdot 2,5 \text{ mL} \cdot c \cdot 5 \text{ mL} \rightarrow c = 52,26 \text{ ppb} \cdot \frac{25}{1} = \boxed{1306,58 \text{ ppb}}$

b) Farmakoa apolarra bada (edo talde apolarrak baditu) adsorbatzaile apolarra erabili daiteke. Bestalde, base ahula denez, ionizatu dezakegu karga + izateko  $pH < 8,37$  ezarrit, eta negatiboki kargatutako adsorbatzailea erabili. Ioi-truke metodoa izango litzateke, eta eutxa ionikoak erabitu dira adsorbatzailea eta analitoren artean.

c) Seinale analitikoak igotzeko analitoko kontzentratuagoa egin behar da. Horretarako adib 1/25 diluzioa egin ordez 1/10 diluzioa egin dezakegu. Hala ere, horren asian SPE erantzuterean elefina jaitzi dezake, eta hori ez gertatzeko erantzuterean ondoren disolbatzailea lurrundu daiteke, analitoko antzaren perzentzen gertatuko da, eta gero berdisolbatu adib 1 mL -tan. Azkenik, zelda analitokora gelatutako bolmena handitu dezakegu adib 0,5 mL -tik 2 mL -ra C berdisolbatuta et esitokotan).



1. ANALISA

A Clozapina eta ziprasidona plasman.

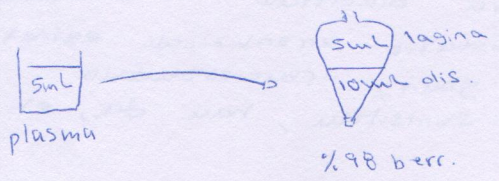
Plasman 10 ppb

1 ppb - 10 ppm      5 ppb - 25 ppm

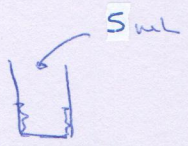
$cV = c'V'$

$10 \text{ ppb} \cdot 5 \text{ mL} = C \cdot 10 \text{ mL}$

$\rightarrow C = 5 \text{ ppb} \cdot \frac{98}{100} = 4,9 \text{ ppb}$



Egin dezakegu zuzenean eta berdisolbatu.



Clozapina kuantifikagarria da baina ziprasidona ez, kontzentratuagoa egongo da.

$cV = c'V'$        $\rightarrow 4,9 \text{ ppb} \cdot 10 \text{ mL} = C \cdot 5 \text{ mL}$

$\rightarrow 9,8 \text{ ppb}$  orain biak kuantifikatu daitezke.

Beste aukera bat da erazketan disolbatzaile gutxiago erabiltzea, baina horrek agian etekina jaitsiko du.

B Ibufprofenoa:  $pKa = 4,41$

$\log P = 3,97$

Lurrun-presioa:  $4,74 \cdot 10^{-5} \text{ mmHg}$

Irakite-puntua:  $364,8476^\circ\text{C}$

Gernu eginak.

a) Gernu egin biologikoa da, beraz aurretatamenduan hidrolisia egin behar da, hau da, egin azido edo base batekin tratatu behar da metabolitoen arteko eoturak apurtzeko. Ondoren, neutralizatu beharko dugu. Jarraian, partikulak eliminatzeko zentrifugazioa (gainjalkinarekin geratuz) eta iragatketa egingo dira.

Interferentzien eliminaziorako ekido-ekido erazketa erabili dezakegu.  $\log P > 3$  beraz apolarra denez, ondo erazketa da disolbatzaile organikoa apolarra. Erazketa oso dekontaminatua inbutua erabiliko da, eta agitatuz helduma da analitiko gertutik askatu (egin urtsua) eta disolbatzaile apolarra pasatzea. Honetarako analitoa era neutroan egin behar da (disolbatzaile urtsuarekin eoturak apurtzeko). Azido ahula denez,  $\text{pH} \text{ Ainkatuko dugu } \text{pH} < \text{pKa} - 1$ , hau da  $\text{pH} < 3,41$ , egoera neutroan egoteko. Erazketa adib. kloroformoan (edo triklorometano). Gainera, NaCl gatzak berriz analito neutroaren disolbagarritasuna jaitsiko da gervan, eta erazketa organikorikoa hau da fase urtsua NaCl-rekin sotratzen da. Gainera, horrela disolbatzailearen nahaskortasuna ur fasearekin jaisten da, oso inp. da nahaskortasun izatea. Erazketa ez jarraia egin dezakegu eginaren bolumena oso handia ez bada, eta hainbatetan errepikatu prozedura, etekina hobetzeko.

Hala ere, erabili daitezke ere SPE eta SPME prozedurak erazketaarako.



b) DAD defektagaihua unibertala da eta beraz edozein analitorentzat erabil dezakegu, baina emaitzak ez dira hain zehatzak.

Fluoreszentzia defektagaihua konposatu aromatikoen edo ertura bikoitze konjuktualak dituztenekin da heberena erabiltea, izan ere, fluoreszentzia  $\pi$  ertura esker igertzen da, beraz ezin da edozein analitorekin erabili, baina oso sentikorra eta zehatza da. Hala ere,  $\pi$  ertura bikoitak ez dituzten analitorentzat soluzio bat dago, deribatario erreaziorak eginez ertura bikoitak eratzea. Horrez gain, fluoreszentzia defektagaihuetan analitorea ez da sutsitzen, hau da, eta da eraldatzen.

## 2. ARIKETA

a) Likido-likido erazketan gatz neutroak egiten dutena da ur fasea saturatu adib. NaCl-rekin, analito neutroaren disolbagaitasuna  $\downarrow$  eta disolbagaitasun organiko errazago pasatzeko. Gainera, ur fasearen eta fase organiko nahastezinak izatea eragiten du.

b) Matize efektua dagoenean barne kalibratzea egin behar da, ezin dugulako matize txunta eritu.

Aukerak: - Bolumen totala modifikatuz. alikuotak hortu eta arrasean jari  $C_1 \neq$  duten disoluzioak eartzeko.

- Bolumen totala modifikatu gabe: alikuota baten seinalea neurtu eta  $\neq$  patroi disoluzioaren bolumen  $\neq$  gehitu. Aditio bakoitzean neurketak egin.

- Barne estandarren metodoa: teknika kromatografikoan laginaren injektioaren ondorioz egin daitezkeen erroreak zuzentzeko, eta instrumentuaren seinalearen aldaketak zuzentzeko. Patroi disoluzio bakoitzari eta laginari B.E izengo du osagai baten  $C_1 =$  ezaguna gehitzea.

$$\frac{\text{Analitoaren seinalea}}{\text{B.E seinalea}} \quad C_1$$

c) Hasteko laginketa itau daitezke probabilitikoa edo ez-probabilitikoa. Ez-probabilitikoa erabiltzeko aurretik ditugun ezagutzak baliatzen dira, adib. enpresa batek elvotxi duen esne ecte batean toxikoak egitearen susmoa badago ikerketa ecte jakin horretan zentratuko da. Orokorrean, beraz, laginketa probabilitikoa egiten da, eta hau 3 modutan egin daitezke:

- Zoriz: populazio osoik edozein lagin hautatzea. Lagin kopuru altua bildu behar da, eta erabiltzen da bakt? ere aztertuta hain dugunaren informazio gutxi daukagunean.



- Sistematikoa: plangintzan zehaztutako denbora eta informazio tartesten hertzen dira laginak, batez ere ingurumeneko ikerketetan adib. W edo X itxurako ereduak.

- Zatikotua: populazio heterogeneo bat talde homogeneotara zatitzeko, adib. medikamentu bat aztertuko pertsona batzuen plasmaren etab. pertsona horien hain etablagien arabera banatzea.

Horrez gain, kasu batzuetan gaitza eta denbora gutxitzeko eragin komposatu bat prestatu dezakegu, baina informazioa galtzen da.

d) Bereizketa kromatografikoa erretentzio mekanismo  $\neq$  denbora FG eta analitaren artean. Likido kromatografia:

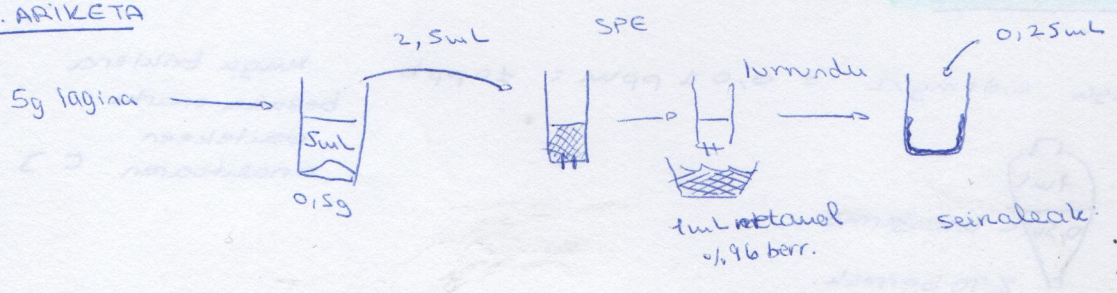
- Banaketa kromatografikoa: polarra, apolarra, ioi-truke

- Esklusio molekularra: partitzaia. metodo fisiko, tamainaren arabera

Gas kromatografia: zutabe kaltetatutak: adsortzio kromatografia, FG solidoa

- Banaketa kromatografia
- zutabe kapilarra + FG solidoa: WCOT  $\rightarrow$  erabiliena
  - zutabe kapilarra + euskarri solido porotsua: PCOT
  - zutabe kapilarra + euskarri solido porotsua + FG solidoa: SCOT

3. ARIKETA



Farmakoa: 51,5 uAUs  
 41,7 uAUs  $\rightarrow$  metabolito  
 16,8 uAUs  $\rightarrow$  B.E.

Farmakoa:  $y = 3,7 + 0,05x$   $r = 0,87$   $r < 0,98$

Grafikoa marraztu behar da.

Laginan farmakoaren seinalea:  $\frac{51,5}{16,8} = 3,06$

| Farmakoa / B.E. | [ ] |
|-----------------|-----|
| 0,18            | 1   |
| 1,24            | 10  |
| 2,497           | 25  |
| 5,34            | 50  |
| 18,07           | 100 |
| 20              | 250 |
| 25              | 500 |

1. zuzena  
 $y = -1,21 + 0,18x$   $r = 0,975$

2. zuzena  
 $y = 16,04 + 0,07x$   $r = 0,994$

Gure lagina 1. tartean dago:

$3,06 = -1,21 + 0,18x \rightarrow x = 23,72$  ppb

$23,72 \text{ ppb} \cdot 0,25 \text{ mL} = c \cdot 1 \text{ mL} \rightarrow 5,93 \text{ ppb} \cdot \frac{100}{96} = 6,18 \text{ ppb}$

$6,18 \text{ ppb} \cdot 1 \text{ mL} = c \cdot 2,5 \text{ mL} \rightarrow 2,47 \text{ ppb}$

$5 \text{ mL} \cdot \frac{2,47 \text{ ng}}{\text{mL}} = \frac{12,36 \text{ ug}}{0,5 \text{ g}} = \boxed{24,71 \text{ ppb Farmakoa}}$



Metabolitoa:  $y = 0,058 + 0,0434 x$   $r = 0,99$

Laginan metabolitoarekin seinalea  $\frac{11,7}{16,8} = 0,696$

$0,696 = 0,058 + 0,0434 x \rightarrow x = 14,71$  ppb

$14,71 \text{ ppb} \cdot 0,2 \text{ Sml} = c \cdot 1 \text{ ml} \rightarrow c = 3,68 \text{ ppb} \cdot \frac{100}{96} = 3,83 \text{ ppb}$

$3,83 \text{ ppb} \cdot 1 \text{ ml} = c \cdot 2,5 \text{ ml} \rightarrow c = 1,53 \text{ ppb}$

$5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{1,53 \mu\text{g}}{1 \text{ L}} = \frac{7,66 \text{ ng}}{0,5 \text{ g}} = \boxed{0,015 \text{ ppb metabolitoa}}$

b) Farmakoaren seinalea 125,5 uAU.S izanik ez da prozedura aldatu behar, baina 2. kalibrazio zuzena erabili behar da.

$y = 16,04 + 0,017 x$   $r = 0,994$

c) Azido ahulak, polaritate ertaina.

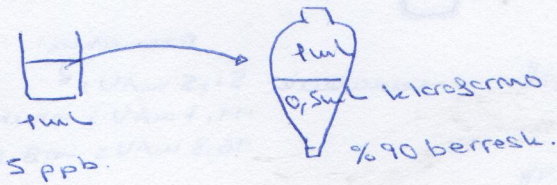
Egokiena SPE adsorbatzailea positiboki kargatuta egotea da, ioi-truke erazketa egiteko. Azido ahulak direnez pH baxikoa ezarrita anelitoak imitatu dira karga - itateko eta horrela estura ionikoak eratuko dituzte adsorbatzailearekin.

**2018ko EKAINA**

**1. ARIKETA**

Kuantifikazio muga  $0,01 \text{ mg/L} = 0,01 \text{ ppm} = 10 \text{ ppb}$

Muga txikiena bezala onartu daitekeen analitoaren [ ]



$C_1 V_1 = C_2 V_2$

$5 \text{ ppb} \cdot 1 \text{ ml} = c \cdot 0,5 \text{ ml} \rightarrow 10 \text{ ppb}$

$\rightarrow$  kuantifikazio mugan justu dago,

Adib. 0,2 ml-tan

$10 \text{ ppb} \cdot \frac{90}{100} = 9 \text{ ppb}$

gehiago kontzentratu behar da, neurketa adagunriagoa izateko.

egin berreskurapena,

edo zuzendu eta berdisolbatu 0,2 ml-tan.

$0,5 \text{ ml} \cdot 9 \text{ ppb} = c \cdot 0,2 \text{ ml} \rightarrow c = \underline{\underline{22,5 \text{ ppb}}}$

$\frac{0,5 \text{ ml} \cdot 9 \text{ ppb}}{0,2 \text{ ml}} = \frac{4,5 \text{ ml} \cdot c}{0,2 \text{ ml}} \rightarrow c = 22,5 \text{ ppb}$



## 2. ARIKETA

Fenitoina: azido ahula  $pK_a = 8,28$   $\log P = 2,47$   
 Egun presioa:  $1,20 \cdot 10^{-10}$  Torr. Irakite puntua:  $464^\circ C$

a) Gibelean metaketa aztertzeke, solido-likido erauzketa?

Gibela ehun zati bat da. Lehenengo disgregazioa egin behar da, hau da, erauzle organiko edo disaluzio indargaitzaile batean disalbatu eta disruptoreareu bidez ~~mit~~ ultrahinak aplikatu zelulak apurtu eta edukia kanporatzeko. Ondoren, zentrifugazioa egin behar da, eta gainjalkinarekin geratu gara. Azido~~g~~ ahula izanik, indargaitzaile basikoa erabiliko dugu erauzle moduan, ionizatzeke eta hobeto disalbatzeko.

b) Propietateak aztertuz, interferentzien eliminaziorako likido-likido erauzketa egin daitezke, baina ez da egokia, analitoa arinki polarra delako  $\log P = 1-3$ , eta eskiena analitoa apolarra izateak.

SPE ioi-trukean erabili dezakegu, adsorbatzailea positiboki kargatuta, azido ahula izanik ionizatu eta karga-izango duenez estura ionikoak sortuko direlako adsorbatzailea eta analitoaren artean.

Era berean, SPME ere erabili dezakegu. Analitoa ez-lurrunkorra denet erauzketa zutena egin daitezke positiboki kargatutako zuntzarekin, eta desertsio kimikoa eta estatikoa erabili ditzake analitoa zuntzetik askatzeko, ~~disalbatu~~ disalbatzaile polar batekin.

→ kuantifikazio metodoa

c) Neurketa analitikoak kanpo edo barne kalibratzailearen bidez egin daitezke, kromatografiatik lortutako datuekin. Kasu honetan likido kromatografia egin behar da, ez-lurrunkorra delako.

Analisi teknika moduan, kasu honetan teknika ~~erabiliko~~ erabiliko nahi, detektatzaile amperometriko edo koulombimetrikoekin, zehatza delako. ~~eta analitok ez~~ Erabili ditzaket talde elektroaktiboak (azidoak) dituelako erredox erreakzioetan parte hartzeko.



### 3. ARIKETA

a) Analitoak disoziazio konstante azidorrak ez badu eukido - eukido erazketan eragina duten faktoreak:

- Eraztearen hantaketa egokia, analitoaren polaritate autterua izatea eta disolbatzailearekin nahastetia izatea.
- Analitua oso disolbagarria izan behar da, eruntzerra izan behar du, ez ditu emulsiotak eratu behar, kimikoki egonkorra izan behar da, toxikotasun baxua eduki behar du eta erabiliko den teknika analitikoarekin bateragarria izan behar da.
- konplexuen formazioa ioi metalikoekin
- pH eta NaCl salinitateak ez dute hainbeste garrantzirik analitua ez delako ionizagarria eta beti neutro esango delako. Hala ere NaCl bidez indar ionikoa  $\uparrow$ , analito neutroen disolbagarritasuna  $\downarrow$  eta disolbatzailea eta ur fasearen arteko nahaskortasuna jaisten da.

b) Analitua eritumunkorra bada, interferentzien eliminazio prozedura SPME  $\S$  buru gunean egin dezakegu.

1. erazketa buru gunean: zuntzak ez du kontaktu zuzenik izango eugin eukidoarekin. Hori dela eta, interferentzia gutxiago pilatuko dira eta zuntzak gehiago irabango du. Lagina berotu eta irabiatzen da analitua eruntzeko.

2. Desortzio termikoa: zuntza injektorean bertan sartuko da eta tenperatura altuak aplikatzen zaizkio. Bere horren ondorioz analitua gas kromatografoan barne askatzen dira eta horien neurketa instrumentala egiten da.

c) Analisi-teknika eta kuantifikazio metodoa aukeratzeko irizpideak. Teknika analitikoak aukeratzeko irizpideak.

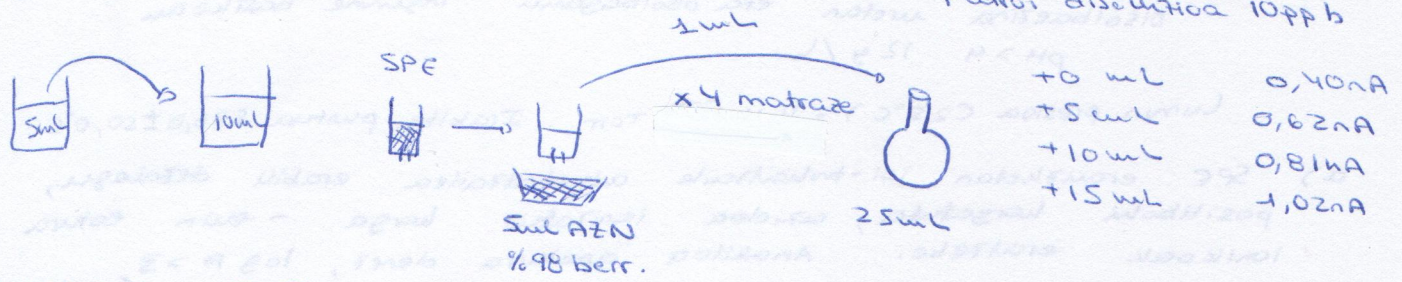
- Eskatutako informazioa
- Laginaren natura, kantitatea eta interferentziak
- Analitoaren natura eta [ ]: Fotosentitza, elektroaktiboa etab.
- Baliabide instrumentala (laborategiko materiala) eta siza baliabideak
- Analisiaren denbora eta kostua.
- Analisiaren mota (optikoak, elektrooptikoak, etab. et -elektroskopikoak), elektrikoak, klasikoak eta beste batzuk daude.

Kuantifikazio metodoari dagokionez, lagin zuria eratu basaithe kumpo kalibratua erabilitea da, eta bestela barne kalibratua, matrize efektua sailbesteko. Bestalde, erroren eukiditeke seinalearen neurketen aldaketaritasunagatik adib. barne estandarren metodoa erabili daiteke.

d) Lagin zuria izatea garrantzitsua da matrize efektuagatik substantziak interferentziak jasaten dituztelako, eta detektatzen eugin zuzenaren seinalea neurtuz, hori hortan da abiapuntu gisa. Ezin bada eugin zuria eratu (lagin biologikoak) barne kalibratua egiten da. Lagin zuriekin patroia disoluzioan seinaleak neurtu eta kumpo kalibratua egiten da.



4. ARIKETA : barne kalibrazioa  
 Imidacloprid pestizida ardoan



Gehitutako  $C$

$cV = c'V'$

- $10ppb \cdot 5ml = c \cdot 25ml \rightarrow c = 2ppb$
- $10ppb \cdot 10ml = c \cdot 25ml \rightarrow c = 4ppb$
- $10ppb \cdot 15ml = c \cdot 25ml \rightarrow c = 6ppb$

$y = 0,405 + 0,1025x$

$r = 0,99$

$y = 0 \rightarrow 0 = 0,405 + 0,1025x \rightarrow x = 3,95ppb$

$3,95ppb \cdot 25ml = c \cdot 1ml \rightarrow x = 98,78ppb \times \frac{100}{98} = 100,8ppb$

$100,8ppb \cdot 5ml = c \cdot 10ml \rightarrow x = 50,4ppb$

$50,4ppb \cdot 10ml = c \cdot 5ml \rightarrow x = \boxed{100,8ppb}$

b) Barne kalibratioaren metodoa erabili da, ezin zelako lasin txuria eartu, eta matrize efektuagatik Cardoan interferentzia asko).

c) SPE prozeduram kartutxo apolorra erabili daitezke, ~~g~~ edo 10i-trukatzailea. Izan ere, gero analitza askatuko erabiltzen den disolbatzailea AZN da eta estura apolorria edo ionikoa sartu ditzazke analitorean, kartutxotik askatuz.

2017ko URTARRILA

1. ARIKETA

A) 1ml lagina f eik-eik erantzeta Farmakoa gertuan 20ppb.  
 5ml erantzeta %98 berr. Kalibratio zuzena: 5ppb-100ppm

$cV = c'V'$

$20ppb \cdot 1ml = c \cdot 5ml \rightarrow 4ppb \cdot \frac{98}{100} = 3,84ppb$   $\rightarrow$  Ez dago kalibratio zuzenaren berrua.

eik-eik erantzeta herela utzit ber. ez  
 aldatuko, erantzeta eruntorra eta analitza  
 ez-lumnera alirela suposatuz disolbatzailea  
 eruntdu eta 2ml tan berdisolbatu

$3,84ppb \cdot 5ml = c \cdot 2ml \rightarrow c = 9,6ppb$   $\rightarrow$  berain kuantifikatuko mugaren berrua dago



B) Zeranol hormona: azido ahula  $pka = 8,08 \pm 0,60$ .  $\log P = 4,648 \pm 0,508$

Disolbatzeina uretan eta disolbatzeina ingurune basikoan  
 $pH > 9$  12 g/L

Lumin presioa ( $25^\circ C$ ) =  $4,16 \cdot 10^{14}$  Torr Irakite puntua:  $576,0 \pm 50,0^\circ C$

a) SPE erazketan ioi-txakatuak adsorbatzailea erabili dezakegu, positiboki kargatuta, azidoa ionizatut barga - elin estera ionikoak eratzeko. Analitoa apolarra denez,  $\log P > 3$ , adsorbatzaile apolarra ere erabili daiteke, fase normalean lan eginet.

b) eihido-eihido erazketa ere erabili daiteke, esnea lagin eihido estua da, eta zerandua bertatik erazte organiko apolar batera pasa behar da, dekantazio inbutuan zerazketa ez-jarraitia).  $pH < 7,08$  joni beharho dugu analitua neutro egoteko, eta NaCl gaitz esnea saturatu analitua hobeto askatuko. Erazte moduan triklorometanoa edo kloroformoa erabili daiteke, esnearekin nahastezina.

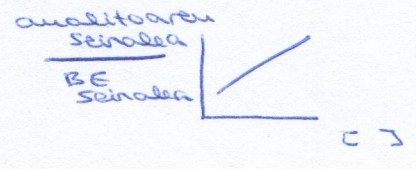
Bestalde, SPME erazketa erabili daiteke, fase normalean zunt apolar batekin, erazketa zuzena eginet eta gero desortzio kimiko edo termikoa (analitua et delako lumenkorra) zuntetik analitua disolbatzaile apolar batera pasatuko. Bestela, ioi-tubean ere lan egin daiteke + kargatutako zuntarekin. Analitua ionizatua egin beharho da kasu honetan.

c) Likido kromatografia. detektagailuak IK-UM, DAD  $\rightarrow$  unibertsalak  
 $\pi$  loturak baldin badaude fluoreszentzia.  
 Talde elektroaktiboak (Cerebox erreaktiboa) baditu  $\rightarrow$  Elektrokimikoak  
 $\rightarrow$  zehatzenak dira.   
 - Anperometriko  
 - Koulombimetriko.

3. ARIKETA

a) Analito azidoa  $pka = 5$ . eik-eik erazketa neutro egoteko  $pH < pka - 1$ , hau da  $pH < 4$  azidoa delako. SPE erabiltzeko, fase normal edo alderantzizkoan  $pH < 4$  neutro egoteko, eta ioi anbean ionizatuta  $pH > pka + 1$ ,  $pH > 6$ . Positiboki kargatutako adsorbatzaileekin estera ionikoak eratzeko.

b) Analisisi metodo baten sentzibilitatea hobetzeko barne estandarren metodoa erabili daiteke. Analizatutako den aihuta gutiei osagai baten  $C_3 =$  gehitu neurketen arteko aldakortasunagatik eta matrize efektuagatik gertatzen diren erreteak ehidituko. Horrela neurketak zehatzenak izango dira, eta indikatzen: kalibratze zuzenau





e) konposatu bat plasmarekin determinatzeko hobeto da barne kalibrazioaren metodoa erabiltzea, matritze efektuagatik. 2 modutan egin daitezke.

- Bolumen totala modifikatuz: Bolumen = duteu alikuotei analitokori bolumen (Cera berat C J) ≠ gelutuz

- Bolumen totala modifikatu gabe: alikuota bat hartu, eta pixkanaka patroi disoluzioko adizioak egin, C J berdian ≠ gelututa seinaleak neurtuz.

Konposatu kalibratzea ezin da erabili, ezin dugulako ~~seguru~~ matritze zuria sortu: Matritzea, analitok gabe

d) Teknika analitok aukeratzeko irizpideak:

- Laginaren tamaina eta izaera: suntsikerria den, termoezgarria, eruzkerria
- Analitokaren tamaina eta izaera: talde elektroaktiboak, fotosentitok,  $\pi$  loturak...
- Baliabideak: laborategitok materiala eta giza baliabideak
- Gastua eta denbora
- Interferentziak
- Eskatutakok Informazioa
- Analitokaren C J maila laginaren  $\rightarrow$  tekniken sentitortasuna, kuantifikatitok mugatik gora egotea

e) Bereizketa kromatografitok teknikak:

• Banaketa Adsortzioa

FM gas

FG likidoa



• Adsortzioa: Banaketa: gas eta likido kromatografia

likido kromatografia } - Fase normala: FM apolarra, FG polarra analitok - FG erretentitokom lotura polarra  
 - Alderantzitok fasea: FM polarra, FG apolarra

• Ioi tute kromatografia

- FM ionizatokia

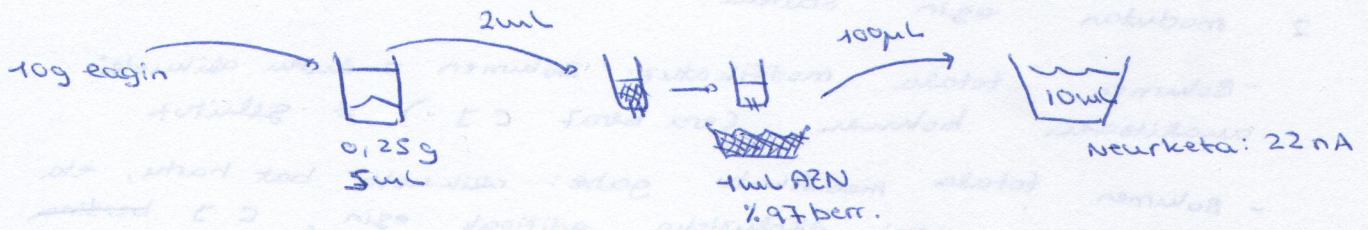
analitok - FG erretentitokom lotura apolarra

FG + edo - kargatutok: erretentitokom lotura ionitok

• Esklusio molekular bidez: metodo fisikoa, tamainaren arabera



4. ARIKETA : Kanpo kalibratzioa  
Gantze zehuna. Farmakoa aztertu.



$$y = 37 + 0,5x \quad r = 0,879 \quad r < 0,98$$

biindikatu behar dugu.

2 zuzen:

$$y = -12,18 + 1,796x \quad r = 0,976 \quad \rightarrow \text{Gue lagina 1. tartean.}$$

$$y = 161,95 + 0,175x \quad r = 0,998$$

$$22 = -12,18 + 1,796x \quad \rightarrow x = 19,03 \text{ ppb}$$

$$cV = c'V'$$

$$19,03 \text{ ppb} \cdot 10,1 \text{ mL} = 1 \text{ mL} \cdot c \quad \rightarrow c = 192,21 \text{ ppb} \times \frac{100}{97} = 198,16 \text{ ppb}$$

$$198,16 \text{ ppb} \cdot 1 \text{ mL} = c \cdot 2 \text{ mL} \quad \rightarrow c = 99,08 \text{ ppb}$$

$$5 \text{ mL} \cdot \frac{99,08 \text{ µg}}{0,25 \text{ g}} = 1981,6 \text{ µg/g} = 1,98 \text{ µg/g}$$

1,98 ppm

b) 48 nA. Agian kalibratzio zuzena eta da oso egokia C] hau determinatuko (seinalea 2 zuzen artean)  $r < 0,98$ .

Beraz, analisirako lagina ditutuz dezagugu.

AZN burundu eta berdisolbatu, adib. 2 mLtan

$$198,16 \text{ ppb} \cdot 1 \text{ mL} = c \cdot 2 \text{ mL} \quad \rightarrow 99,08 \text{ ppb}$$

$$99,08 \text{ ppb} \cdot 0,1 \text{ mL} = c \cdot 10 \text{ mL} \quad \rightarrow 9,9 \text{ ppb}$$

$$y = -12,18 + 1,796 \cdot 9,9 = 5,6 \text{ nA} \quad \rightarrow \text{zuzenaren barnean dago}$$

Edo D.I. -ra 100 µL ordez 50 µL gelitu.

c) Sentsibiletatea kte C] tarte aplikagarri guttiara?

Ez. 1 → 50 ppb sentikorra

50 → 100 ez da sentikorra

100 ppb → 500 ppb sentikorra

2 C] bereizteko gaitasuna

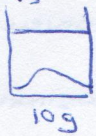
Sentikortasuna: analitiko baten antzeko



1. ARIKETA

Toluenoa eta xilena. [ ] gantz ehunean = 0,5 ppb.

A Gantz ehuna. Kloroformoa



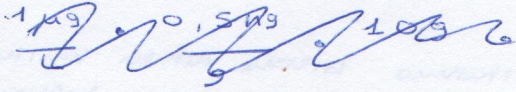
Linealitatea:

Toluenoa 1 µg/L - 2,5 µg/L

Xilena 0,25 µg/L - 2,5 µg/L

→ Kuantifikazio muga ↑

Gehienet erabili ahal duan kloroformoa toluenon ajetuta, bestela difusioa ← 1 µg/L izateko



$$\frac{0,5 \text{ ng}}{8} \times \frac{10}{8} \times \frac{90}{100} = 4,5 \text{ ng}$$

$$4,5 \text{ ug} \cdot \frac{1 \mu\text{g}}{1000 \text{ ug}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1 \mu\text{g}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = \boxed{4,5 \text{ mL kloroformo}}$$

Sg eagin izanda kloroformo gutxiago erabili dezaket.

$$\frac{0,5 \text{ ug}}{8} \cdot \frac{5 \text{ g}}{100} \cdot \frac{90}{100} = 2,25 \text{ ug} \rightarrow 2,25 \text{ mL kloroformo}$$

B celenazepam farmakoa, garunean.

Azido ahula: pKa 11,21 ± 0,70

lurrun presioa 25°C-an: 7,32 · 10<sup>-11</sup> mmHg

log P = 2,52 ± 0,88

Disolbagarritasuna: 100 µg/L uretan

irakite puntua = 524 ± 50 °C

31 g/L azetonan

15 g/L kloroformo

a) Likido - eikido erauketarako baldintza egokiak.

Aurretratamendua eginez garuna disolbatzaile ertain batean izango dugu. Orain kloroformoa erabiliko dugu disolbatzaile organiko moduan (Capolarra), bera fase normalean egongo dugu lan.

azido ahula: pH < 10,21 Ankatu, neutro egoteko

NaCl gaitzak gelatu indar ionikoa ↑, disolbagarritasuna jatorriko disolbatzailean ↓ eta 2 faseen nahasketasuna ↓

Erauztea (kloroformoa) ondo aukeratu behar da: nahasketa izatea

fase urtsuarekin, analitaren antzeko polaritatea izatea

log P = 1-3 arinki polarra, emulsioak ez sortzea, koaktua,

kimikoki egonkera, toxikotasun baxua eta teknika POLIAKILATOA

analitikoarekin bateragarria izatea. zuntza polora ~~calorimetrico fasea~~ zuntzerain.

b) Beste teknikak?

SPE eta SPME

→ ~~ici-<sup>2</sup> faseen~~ zuntzerain.

↓  
fase normalean ~~edo~~

ici-molekulen kontuzkoa positiboki kargatuta egokiera, analitoa ionizagarria delako

Erauzbete zuntza (ez-lurrunkerra) eta desortio kimikoa

c) Likido kromatografia (ez-lurrunkerra)

Detektagarria: UM-1K, DAD → unibertsalak

elektrokimikoa: amperometriko / koulombimetriko / elektrolitikoak

→ talde

UV fluoreszentzia: π loturak: gramatika.

seurtetasuna ↑↑↑



### 3. ARIKETA

- a) **Análisis:** determinatu nolai dugun intereseko konposatua laginean.  
**Matritza:** laginean dauden eta analitak ez diren beste konposatu guztiak.  
**Deribatuzia:** konposatuek  $\pi$  edura bikoitzak izateko esiteu den erreakzioa.  
**Sentsibilitatea:** teknika analitikoaren gaitasuna analitoaren 2 C] antzeko desberdintasun.  
**Kuantifikazio muga:** kalibrazio zuzenean sortzen den laginaren C] minima.  
**Konzentrazio tarte aplikagarria:** analitoaren C] non seinalearen den, kuantifikazio duen erazioan linealtasuna mantentzen den, kuantifikazio mugatik gora.  
**Ehaztasuna:** doitasuna eta egiaztasuna berritu dituen kontzeptua  $\bar{x}$  da benetako balioaren arteko adostasuna  
 ↓  
 neurketa errepikatuen arteko doitasuna

- b) Lagin adierazgarria populazio osan ezagunak errepresentatzen dituen lagina da. Laginketa prozesu egoki botezik dator.  
 Lagin homogeneoa: lagin osan ezagunak = dituela.

- d) DAD → Suntsikorra  
 Fluoreszentzia → ~~Suntsikorra~~ ez suntsikorra. Fluoreszentzia igarpenan oinarritzen da  
 FID: garraren bidez → suntsikorra. Konposatuek erretzen dira eta  $e^-$  askatu  
 Amperometrikoa → suntsikorra. erredox erreakzioak

e) Teknika = , kuantifikazio muga ≠ . Zergatik ?

### 4. ARIKETA

Serotonina NT

5g garra → 2,5g  
 5mL DI. → 1/2 diluzioa → Gehit. C]  
 20mL → Zelda elektrokimikoa

|         |       |                               |       |
|---------|-------|-------------------------------|-------|
| 2,5 ppm | +10mL | + 1,25 · 10 <sup>-3</sup> ppm | 37 nA |
| 2,5 ppm | +20mL | + 2,5 · 10 <sup>-3</sup> ppm  | 58 nA |
| 2,5 ppm | +30mL | + 3,75 · 10 <sup>-3</sup> ppm | 77 nA |
| 2,5 ppm | +40mL | + 5 · 10 <sup>-3</sup> ppm    | 93 nA |

$y = 20,4 + 14720x$       $r = 0,99$   
 $r > 0,98$

$y = 0 \rightarrow 0 = 20,4 + 14720x \rightarrow x = 1,38 \cdot 10^{-3}$

$1,38 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \text{ mL} = C \cdot 0,02 \rightarrow C = 1,38 \text{ ppm} \rightarrow C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$

$1,38 \text{ ppm} \cdot \frac{100}{97} = 1,42 \text{ ppm} \cdot 2 \text{ mL} = C \cdot 5 \text{ mL} \rightarrow C = 0,57 \text{ ppm} \times \frac{2}{1}$

$1,14 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{5 \text{ mL}}{2,5 \text{ g}} = \boxed{2,28 \text{ ppm}}$      = 1,14 ppm

$cV = c'V'$   
 $2,5 \text{ ppm} \cdot 0,02 \text{ mL} = C \cdot 20 \text{ mL} \rightarrow C = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$   
 $2,5 \text{ ppm} \cdot 0,02 \text{ mL} = C \cdot 20 \text{ mL} \rightarrow C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$   
 $2,5 \text{ ppm} \cdot 0,03 \text{ mL} = C \cdot 20 \text{ mL} \rightarrow C = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$   
 $2,5 \text{ ppm} \cdot 0,04 \text{ mL} = C \cdot 20 \text{ mL} \rightarrow C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$



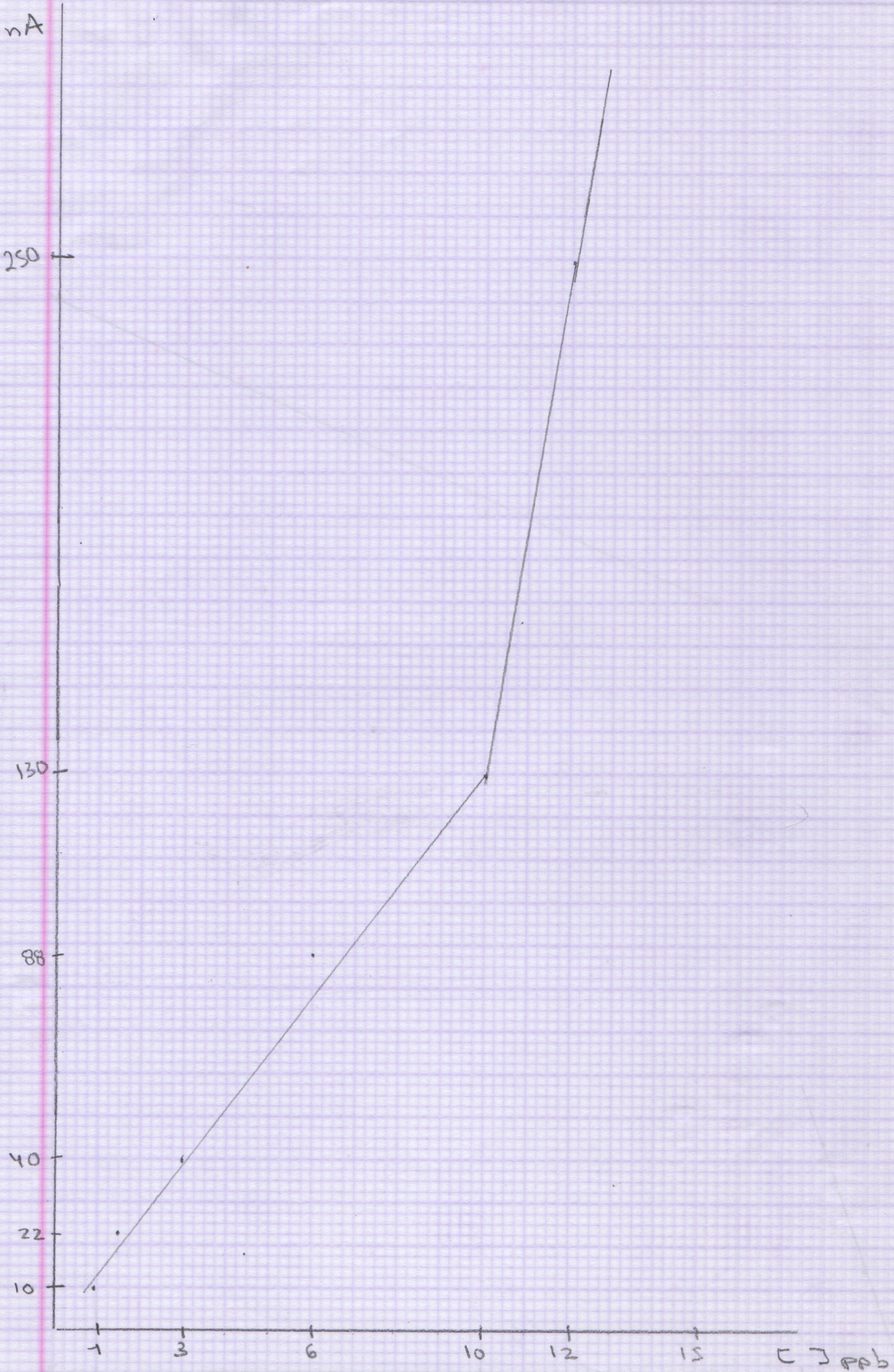
b) kuantifikazio metodoa barne kalibratzea izan da,  
 bolumen totala modifikatu gabe, patroi disoluzioetik aditiboak egiten  
 zela elektrokimikora.  
 NT konposatu endogenea da lagin biologikoan, eta erin da  
 lagin txuria eratu erabat, analitza gabe.  
 Hainze efektua saihesteko barne kalibratzea.

d) SPE. Adsorbatzailea ioi-trukatzailea. Lagina ionizgarria delako  
 Cpka 1. Azidoa dena, adsorbatzailea + kargatuta,  
 erara ionikoak sortzeko.  
 Disolbatzaile moduan gatz disoluzio bat, adib NaCl,  
 erara ionikoak apurtzeko.



4. ARIKETA

4. ARIKETA





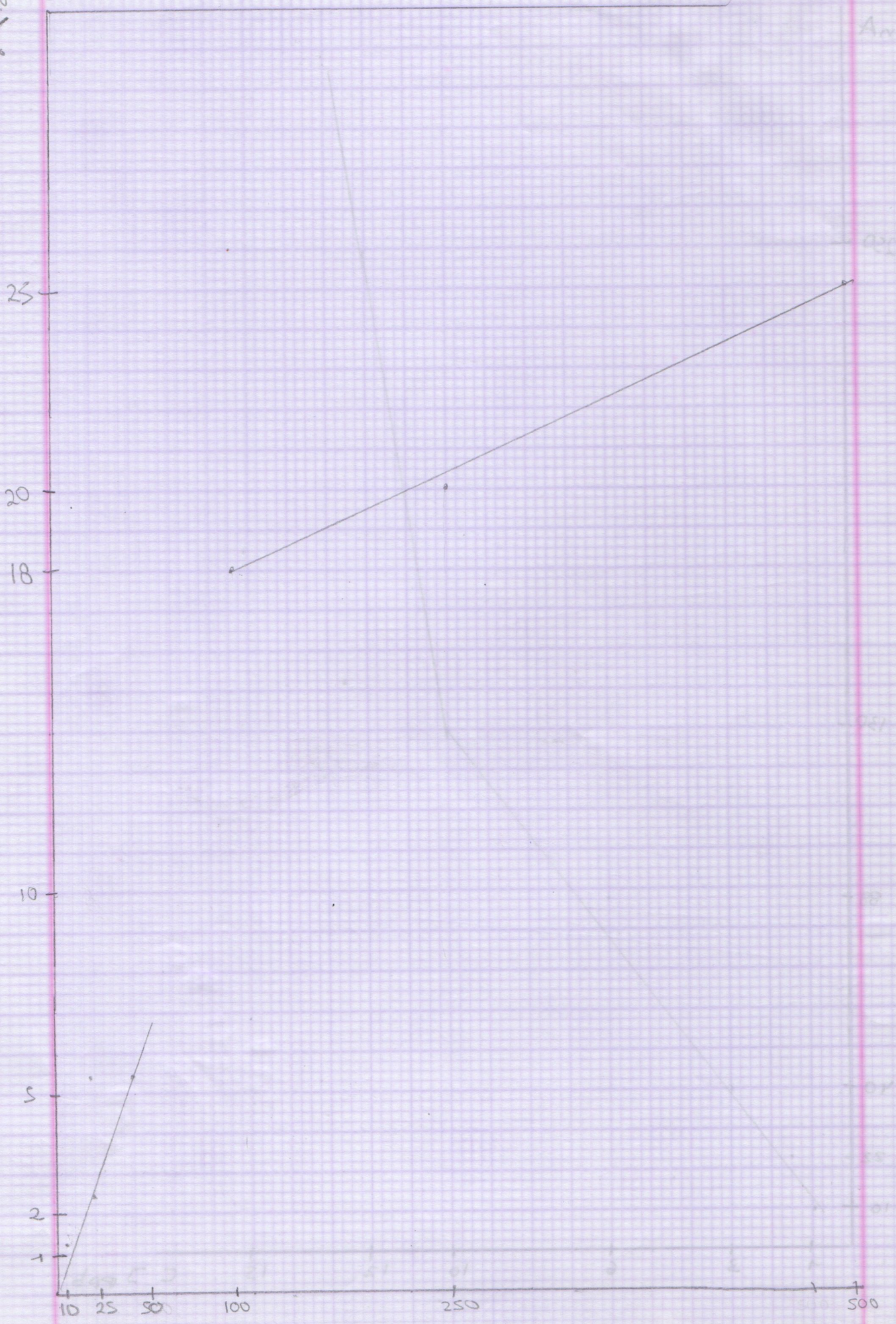
2016 URTARRILA

AJARRATU 2103

3.ARIKETA

ATXINDA 1

Farmakoa  
B.E.





2017ko VRTARILA

4. ARIKETA

